

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-315893

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl. C30B 29/12  
C30B 11/00  
// G02B 1/02

(21)Application number : 08-136515

(71)Applicant : NIKON CORP  
OYO KOKEN KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.05.1996

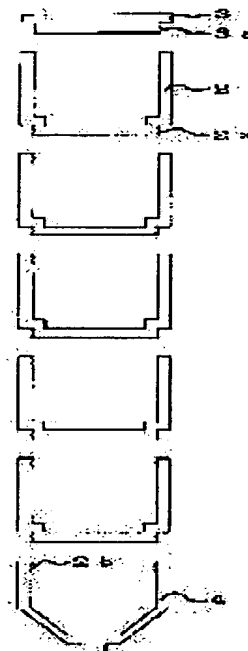
(72)Inventor : MIZUGAKI TSUTOMU  
SAKUMA SHIGERU  
SHIOZAWA MASAKI  
TAKANO SHUICHI  
NISHIKAWA HIDEMI

## (54) PRODUCTION OF CALCIUM FLUORIDE CRYSTAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the contamination of a growing device to reduce impurity and to improve purity by growing a single crystal by remelting a polycrystalline pretreated matter obtained by melting a mixture of calcium fluoride and a scavenger.

**SOLUTION:** The mixture of the calcium fluoride and 0.1-5.0mol.% scavenger is filled in a multistage crucible consisting of a crucible 2 and a lowermost crucible 4 and a cap 3 is put on the crucible 2. These crucibles are heated from a decomposition temp. of the scavenger to above 100° C plus the decomp. temp. in a vacuum atmosphere of 10-5 to 10-6Torr to melt the calcium fluoride, and excess scavenger and the reaction product are volatilized, then the crucibles are cooled gradually to obtain the polycrystalline pretreated matter. Then, this pretreated matter is heated to a temp. higher than the melting point of the calcium fluoride to remelt the pretreated matter, and then the melted matter is crystallized gradually from the lower part to obtain a calcium fluoride single crystal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-315893

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/12			C 3 0 B 29/12	
11/00			11/00	Z
// G 0 2 B 1/02			G 0 2 B 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-136515

(22) 出願日 平成8年(1996)5月30日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(71) 出願人 593217890

応用光研工業株式会社

東京都福生市大字熊川1642番地26

(72) 発明者 水垣 勉

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 佐久間 繁

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

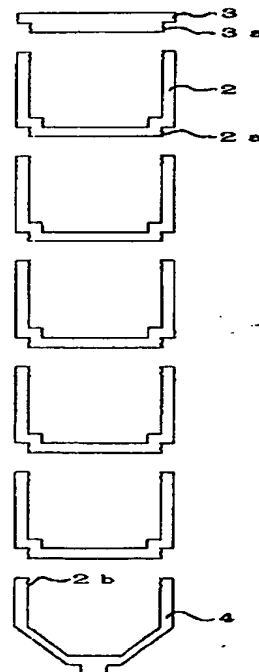
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化カルシウム結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度なフッ化カルシウム単結晶を効率よく得ることが可能な、フッ化カルシウム単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 育成の前段階でスカベンジャーを用いた前処理を行い、高純度の前処理品を得ることにより、育成装置の汚染が防止され、不純物が少なく高純度なフッ化カルシウム単結晶を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ化カルシウムとスカベンジャーの混合物を、ルツボ内で熔融して多結晶の前処理品を得る前処理工程と、前記前処理品をルツボ内で再熔融して単結晶を育成する育成工程と、を含むフッ化カルシウム単結晶の製造方法。

【請求項2】真空加熱炉内で、フッ化カルシウム原料とスカベンジャーの混合物を、ルツボ内で脱酸素化反応させ、フッ化カルシウムの融点以上の温度で前記反応物を熔融した後、徐々に結晶化させて前処理品を得る前処理工程と、真空加熱炉内で、ルツボに入れた前記前処理品を、フッ化カルシウムの融点以上の温度で熔融した後、ルツボを引き下げ、前記前処理品をルツボの下部から徐々に結晶化させてフッ化カルシウム結晶を得る育成工程と、を含むフッ化カルシウム単結晶の製造方法。

【請求項3】請求項1または2に記載のフッ化カルシウム結晶の製造方法において、前処理工程におけるルツボが、複数のルツボを上下に組み合わせた多段階ルツボであることを特徴とするフッ化カルシウム単結晶の製造方法。

【請求項4】請求項3に記載のフッ化カルシウム結晶の製造方法において、最上段と最下段のルツボ内の温度差が80℃以下であることを特徴とするフッ化カルシウム単結晶の製造方法。

【請求項5】請求項3に記載のフッ化カルシウム結晶の製造方法において、前記多段階ルツボの複数のルツボが、気密性を調整可能に固定されていることを特徴とするフッ化カルシウム単結晶の製造方法。

【請求項6】請求項5に記載のフッ化カルシウム結晶の製造方法において、前記多段階ルツボの複数のルツボが、ネジ止めによって固定されていることを特徴とするフッ化カルシウム単結晶の製造方法。

【請求項7】請求項6に記載のフッ化カルシウム結晶の製造方法において、前記多段階ルツボの各ルツボにスリットを設けたことを特徴とするフッ化カルシウム単結晶の製造方法。

【請求項8】フッ化カルシウム原料とスカベンジャーの混合物をルツボに充填し、スカベンジャーの分解温度以上に昇温して一旦保持し、さらに1370℃～1450℃に昇温して $10^{-5}$ ～ $10^{-6}$  Torrの真空雰囲気下で熔融することを特徴とするフッ化カルシウム多結晶の製造方法。

【請求項9】請求項8に記載のフッ化カルシウム多結晶の製造方法において、前記混合物のフッ化カルシウムに対するスカベンジャーの混合比が0.1～5.0mol%であることを特徴とするフッ化カルシウム多結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ化カルシウム

単結晶の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光学系で使用されるフッ化カルシウム単結晶(CaF<sub>2</sub>)は、主にブリッジマン法(ストックバーガー法またはルツボ降下法と呼ばれる)で製造されている。可視ないし赤外域で使用されるフッ化カルシウム単結晶の原料にはおもに天然の螢石あるいはそれを用いた合成螢石の粉碎品とフッ素化剤であるスカベンジャーとを所定量混合したものを使用する。しかし、紫外ないし真空紫外域で使用されるフッ化カルシウム単結晶の育成を目的とする場合は、天然の螢石あるいは合成螢石の粉碎品を原料とすると、紫外ないし真空紫外域に吸収があるため使用できない。従って、化学合成で作られたフッ化カルシウム高純度粉末原料とスカベンジャーとを混合して使用することが一般的となっている。原料は粉末の形で使用しても良いが、嵩比重の関係から熔融したときの目減りが激しいので、カレットを使用することが一般的である。カレットは、上記の高純度原料粉末を一度熔融して得られた塊を粉碎して得られる。

ii 【0003】育成装置の中に上記原料を充填した育成用ルツボを置き、育成装置内を $10^{-5}$ ～ $10^{-6}$  Torrの真空雰囲気保つ。次に育成装置内の温度を徐々に上げ原料とスカベンジャーを反応させた後、さらにフッ化カルシウムの融点以上(1370℃～1450℃)まで徐々に昇温し、過剰なスカベンジャーと反応生成物とを揮発させると共に、原料を熔融する。結晶成長段階では、0.1～5mm/H程度の速度で育成用ルツボを引き下げることにより、ルツボの下部から徐々に結晶化させフッ化カルシウム単結晶を得る。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の様に粉末の原料を用いてブリッジマン法でフッ化カルシウム単結晶を製造する場合、粉末原料は融解および結晶化すると体積が粉末状態のほぼ1/3に減少してしまうため、半融処理あるいはカレット等の前処理をした前処理品の原料で育成用ルツボを充填後、フッ化カルシウム単結晶を育成していた。しかし、半融処理を行うと育成炉の効率的な運用ができず、また、カレットを用いた場合でも不純物の混入による原料純度の低下、作業効率が悪い等の問題があった。

【0005】したがって、従来の半融処理あるいはカレット等の原料を用いたフッ化カルシウム単結晶の育成では、高純度なフッ化カルシウム単結晶を効率よく得ることができなかった。本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、高純度なフッ化カルシウム単結晶を効率よく得ることが可能な、フッ化カルシウム単結晶の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、スカベン

ジャーにより生成した酸化物、揮発性の不純物および過剰なスカベンジャーが育成装置の内部を著しく汚染し、育成装置の温調機構に支障をきたすだけでなく、残存することで育成したフッ化カルシウム単結晶に吸収ピークを生成し、内部品質に悪影響を及ぼす原因になると考えた。

【0007】また、大量のフッ化カルシウムとスカベンジャーとを混合し、育成用ルツボに充填すると原料とスカベンジャーの粒度の違いにより、混合が不十分になり、偏析が起こり易く、フッ化カルシウム単結晶の内部品質の低下をもたらしていた。そこで、本発明では、育成の前段階でスカベンジャーを用いた前処理を行い、高純度の前処理品を得る。これにより、育成装置の汚染が防止され、不純物が少なく高純度なフッ化カルシウム単結晶が製造できる。

【0008】また、この前処理に使用する前処理用ルツボを多段階ルツボとすることで、一度に複数の前処理品の製造が可能となる。本発明により育成されたフッ化カルシウム単結晶は、高純度であり、レンズ、窓材、プリズム等の光学系に有用である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の前処理は、育成ルツボに充填する際の充填率をあげる他に、原料を高純度化し、フッ化カルシウム単結晶の内部品質を向上させる目的で行う。前処理用の電気炉装置（図3、但し、真空排気系を省略した概念図）内に、高純度フッ化カルシウム粉末原料（原料）とスカベンジャーとを混合して充填した前処理用ルツボを置き、装置内を脱酸素雰囲気にして熔融する。このとき、酸化物、揮発性の不純物（反応生成物）を除去するために $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torrの真空雰囲気に保つ。装置温度は徐々に上げていき、原料とスカベンジャーの反応する温度、すなわちスカベンジャーの分解温度からその温度+100℃まで上げ、例えばフッ化鉛（ $PbF_2$ ）を用いた場合は800℃～900℃で一旦保持し、さらに原料の融点以上の温度1370℃～1450℃まで昇温する。そこで、過剰なスカベンジャーと反応生成物とを揮発させると共に原料を熔融した後、徐々に温度を降下させ熔融物を固化し、前処理品を得るものである。

【0010】この様な熔融スケジュールとすることで、高純度な前処理品を得ることができる。また、原料の前処理を専用の前処理装置で行うことにより、前処理に伴って発生する反応生成物や過剰なスカベンジャーが育成装置の内部を汚染することを防げるため、育成装置の温調機構に支障をきたすことがなく、高純度なフッ化カルシウム単結晶を製造することができる。さらに、育成装置との分業が可能となり、育成装置の効率的な運用が可能になる。

【0011】なお、スカベンジャーはテフロン、フッ化鉛、フッ化コバルト、フッ化マンガン等が考えられ、保

持時間および熔融時間は、混合物の容積に合わせて任意に設定する。これらスカベンジャーの混合比は、化学反応性を加味し、原料のフッ化カルシウムに対して0.1～5.0mol%が好ましい。また、前処理用ルツボを多段階ルツボとすることで、効率よく前処理品を得ることができる。ところが、気密性を高くかつ多段階とすると、各段で生成した反応生成物の除去が効率よくできず、前処理品の内部品質の低下をもたらす。さらに、熱伝導の関係から前処理用ルツボの上段ほど温度が高く、フッ素が欠乏し、下段ほど未反応なスカベンジャーが残存する問題も生じ、結果として高品質な前処理品が得られなかった。

【0012】そこで、本発明らは原料とスカベンジャーの反応を妨げず、各段で生成した反応生成物および過剰なスカベンジャーを除去できる程度の気密性の多段階ルツボを検討した結果、各段をねじ止めで固定することが有用であることを実験的に見出した。また、各段の固定の気密性が高い場合は、各ルツボにスリットを設けて、気密性を調整する。

ii 【0013】本発明の多段階ルツボを用いた熔融は前記熔融スケジュールで行うが、反応を均等に促進させるために上段と下段の温度差が80℃以下となるようにヒートバランスをモニターしながら行う。これにより、各段における前処理品がほぼ等しく、高品質・高均質になる。前処理用ルツボの形状は、育成ルツボへの充填率が高くなるように、特に底の形状を加味し、工夫する。多段階ルツボにおいては、最下段を育成ルツボの底の形状と一致させる。

iii 【0014】例えば、軸芯を共通にして上下方向に積み重ねられた上部開放の複数のルツボから構成し、下段のルツボに積み重ねられる上段のルツボはその底部を下段のルツボの開放上端部にねじ込んで取り付ける構造を有し、最上段のルツボには開放上端部に蓋をねじ込んで取り付け、最下段のルツボは育成用ルツボと同一形状の角度を有するコーン形状をした構造とする。

【0015】ただし、熔融に至る昇温の際、育成ルツボで前処理品が熱膨張し、育成ルツボを破損する恐れがあるのでこれを考慮し、前処理用ルツボの内容積比は育成ルツボより小さく、好ましくは90%程度とする。なお、前処理用ルツボの材質は育成ルツボと同様にフッ化カルシウムと反応せず、かつ濡れ性の低い物であれば黒鉛に限定することなく、窒化ホウ素製のものでも可能であることは言うまでもなく、各ルツボの積み重ねる数は必要量に応じて選択する。

【0016】以上の様に、本発明の多段階ルツボを用いて前処理品を作製すると、フッ化カルシウム粉末とスカベンジャーとを一度に大量に混合せずに済み、少量ずつ十分に混合が行えるため、各段ごとに反応の局在化がない高品質・高均質な前処理品が得られる。また、得られる一枚一枚の前処理品を軽く、扱い易くすることがで

き、これを育成用ルツボに充填することにより、原料の充填効率を格段に上げ、口径および高さの大きいフッ化カルシウム単結晶を製造することができる。

#### 【0017】

##### 【実施例】

〔実施例1〕図1は本発明に係る黒鉛製の多段階ルツボの実施例を示す。図面によればこの発明に係る前処理用ルツボ1は多段階ルツボであり、複数の上部開放の黒鉛製のルツボ2を軸方向に重ね合わせる構造となっている。各ルツボ2の底部には凸部2aが設けられており、この凸部を各ルツボ2の上部開放端部2bにねじ込みにより積み重ねられることによって、合計6個のルツボより多段階ルツボが構成されている。そして、その最上段のルツボには下側に凸部3aを突設した蓋3がねじ込みにより取り付けられている。また、その最下段のルツボ4の内底部は、予め育成用ルツボの底のコーン部形状と同一の角度形状に加工されている。さらに、育成用ルツボへの充填の作業性および前処理品の熱膨張を考慮して、各ルツボ2の内径は育成用ルツボの内径より20mm小さい口径でφ230mmとなっている。

【0018】次に、前記多段階ルツボを用いて、前処理品を作製する。図2は図1の多段階ルツボを用いて作製した前処理品の形状である。高純度フッ化カルシウム粉末とスカベンジャー(PbF<sub>2</sub>)、1.0mol%との混合原料をそれぞれ8から10kgづつ各ルツボ内に収容させ、順に積み重ね、最上段には蓋をする。この多段階ルツボをルツボ支持台上に設置して電気炉装置内に収納した。この電気炉装置は、各ルツボが同一の温度になるよう、内部に黒鉛製の発熱体を設置したものを使用した。複数の黒鉛製発熱体を軸方向に多段階に設置して、装置内部の均熱長を長くした。

【0019】前処理は電気炉装置内部を10<sup>-5</sup>～10<sup>-6</sup>Torrの真空中に排気した後、装置温度を徐々に上げ原料とスカベンジャーの反応温度800℃～900℃で8時間保持後、さらに原料の融点以上1370℃～1450℃まで徐々に昇温し、過剰なスカベンジャーと反応生成物とを揮発させると共に原料を8時間、熔融して行った。ただし、熔融温度が高すぎると原料の揮発が激しくなるばかりか、フッ素が選択的に揮発してしまうので注意し、最上段と最下段の温度差が80℃以下になるように熱電対でモニターしながら黒鉛製発熱体を制御し、熔融した。次に、徐々に温度を降下させ熔融物を固化し、フッ化カルシウム単結晶育成用の前処理品を得た。

【0020】得られた前処理品は、無色透明で泡などの異物はなく、偏析が認められず高均質で、残留鉛濃度をICP-AESで分析した結果、全て検出限界である20ppm以下の高品質であった。また、ルツボの位置による差もなかった。なお、本実施例における前処理品の形状は、下部に段差を設けることにより持ち運びの際の作業性を向上させた。

〔実施例2〕実施例1で得られた前処理品を用いてフッ化カルシウム単結晶の製造を行った。

【0021】得られた6枚の前処理品をそのまま育成用ルツボに充填し、それを育成装置の中に置き、育成装置内を10<sup>-5</sup>～10<sup>-6</sup>Torrの真空雰囲気を保つ。フッ化カルシウム多結晶の融点以上1370℃～1450℃まで徐々に昇温し、前処理品を熔融する。続いて0.1～5mm/H程度の速度で育成用ルツボを引き下げることにより、ルツボの下部から徐々に結晶化させフッ化カルシウム単結晶を製造した。

【0022】得られたフッ化カルシウム単結晶は不純物が少なく、また、体積変化が小さいために、充填した前処理品に相当する大きさの高純度なフッ化カルシウム単結晶を育成することができた。また、熔融の際の反応生成物が発生しないため、育成装置内の汚染が防止され、温調機構も正常に機能し、消耗品の寿命が延びた。

【比較例】高純度フッ化カルシウム粉末とスカベンジャー(PbF<sub>2</sub>)、1.0mol%との混合原料を育成用ルツボに直接収容させた場合、その充填量はルツボいっぱいにいれた場合でも20kgであった。このルツボを育成装置内に収納させた。以下、実施例1と同様の熱処理を行い、そのまま引き続いて実施例2に示したようなフッ化カルシウム単結晶の製造を行った。

【0023】この結果得られたフッ化カルシウム単結晶は、前処理品を用いて育成した場合に比べて、1/3の重量しかなく、大きな単結晶が得られないため生産性が著しく悪かった。また、育成装置内が揮発したスカベンジャーや反応生成物によって汚染されてしまった。この汚染のため、装置の温調機構に支障をきたした。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明によれば、育成の前段階でスカベンジャーを用いた前処理を行い、高純度の前処理品を用いることにより、育成装置の汚染が防止され、不純物が少なく高純度なフッ化カルシウム単結晶が製造できる。また、多段階ルツボを用いて良質なフッ化カルシウム育成用前処理品を作製することにより、育成用ルツボの原料充填率を上げるのみならず、育成装置の汚染を防止し、育成装置の効率的な運用が可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 多段階ルツボの断面図

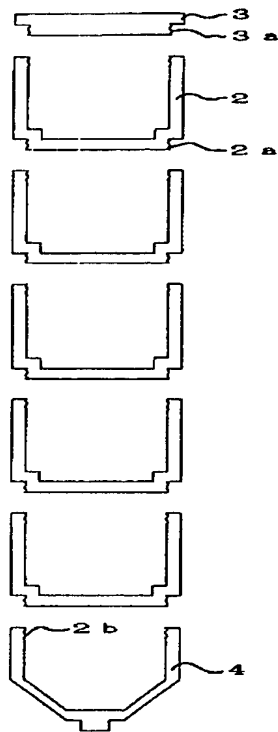
【図2】 前処理品の断面図

【図3】 電気炉装置の概念図

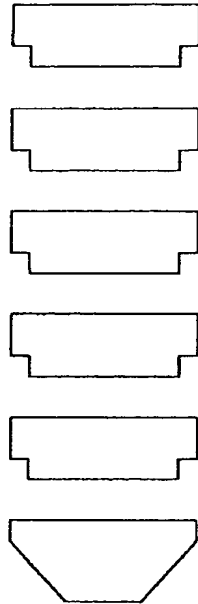
##### 【符号の説明】

- 1 前処理用ルツボ
- 2 ルツボ
- 3 蓋
- 4 最下段のルツボ
- 5 ヒーター
- 6 ルツボ支持台
- 7 断熱材

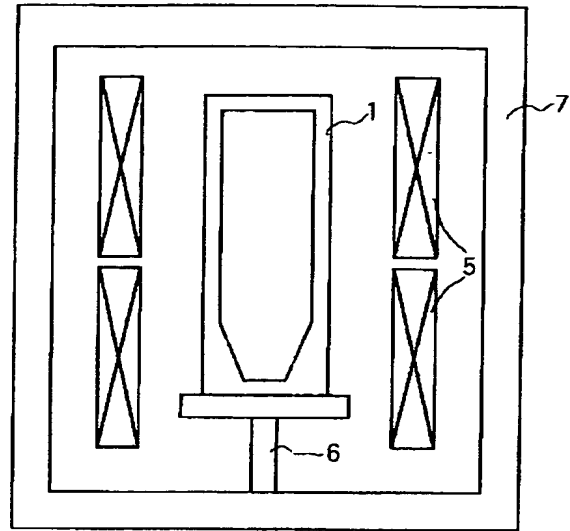
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 塩澤 正樹  
東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株  
式会社ニコン内

(72)発明者 高野 修一  
東京都福生市大字熊川1642番地26 応用光  
研工業株式会社内

(72)発明者 西川 秀美  
東京都福生市大字熊川1642番地26 応用光  
研工業株式会社内